

酸化錫の不純物中心に関する研究

著者	中田 良平
号	190
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/8926

氏 名 (本 籍)	中 田 良 平 (和歌山県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 1 9 0 号
学位授与年月日	昭和 4 4 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	酸化錫の不純物中心に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 稲場 文男	教授 吉田 重知
	教授 和田 正信	助教授 蝦名 惇子

論 文 内 容 要 旨

酸化錫 (SnO_2) は多結晶薄膜の形で、既に「ネサ膜」として実用化されているが、結晶の形では、まだ実用化されていない。 SnO_2 結晶は可視領域で透明で、不純物により電気伝導度の制御が可能であり、また化学的に安定であることから、不純物を含む結晶はレーザーやエレクトロルミネッセンス等の材料として工学的な応用面を持つことが考えられる。

従来、 SnO_2 結晶に関して結晶の光学的電気的特性が研究されて来たが、この研究では SnO_2 結晶に含まれる不純物自体の諸性質を電子スピン共鳴 (ESR) の方法で解析した。始めに、気相反応法¹⁾ で育成した SnO_2 結晶に含まれる Al, In, Li 不純物の諸性質と、as grown SnO_2 結晶で観測できる ESR 吸収について基礎的な実験と検討を行ない、次に SnO_2 結晶中

の Fe, Cr, Ni 不純物について ESR 法で実験と解析を行ない, それぞれの諸特性を調べた。

第 1 章 as grown SnO_2 及び Al, In, Li を拡散した SnO_2 の ESR

as grown SnO_2 結晶, Al, In, Li を拡散した SnO_2 結晶の ESR 吸収の角度依存性, 温度依存性を調べた。as grown 結晶で観測できる ESR 吸収の g 値の角度依存性を図 1 に示す。また, In を拡散した SnO_2 結晶の ESR 吸収の温度依存性を図 2 に示す。

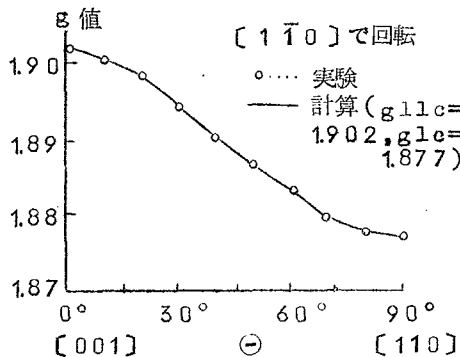


図 1. g 値の角度依存性

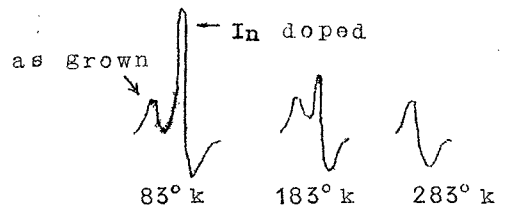


図 2. In を拡散した SnO_2 結晶の ESR 吸収の温度依存性 (二個の吸収線が生じる)

図 2 から as grown と In による ESR 吸収の温度依存性が異なることは明らかである。また, as grown 結晶では特に 1300 °C, 24 hr, 酸素雰囲気中で熱処理し, ESR 吸収及び電気伝導度と熱処理酸素圧の関係を調べた。ESR 吸収は熱処理酸素圧に殆んど無関係であるが, 電気伝導度は熱処理酸素圧に大きく依存していることが明らかとなった。以上の実験より, SnO_2 結晶中の Al, In, Li 不純物の ESR 吸収で, その温度依存性は不純物の種類によって異なるが, g 値は不純物の種類によらず殆んど一定で, C 軸に平行な g 値 $g_{11c} = 1.898 \sim 1.902$, 直角な g 値 $g_{1c} = 1.872 \sim 1.877$ と決定した。 g 値が結晶の巨視的対称性 (D_{4h}) を満足しており, また Schneider らの解析²⁾より, Al, In, Li を拡散した結晶の ESR 吸収線に微細構造 (hfs) や超微細構造 (shfs) を持たないことから, これらの不純物は浅い不純物レベルを作っていると結論した。as grown 結晶の ESR 吸収で, $g_{11c} = 1.902$, $g_{1c} = 1.877$ となり Al や In 不純物の g 値と等しく, 更に hfs や shfs を持たないこと, また酸素雰囲気中の熱処理による影響を受けないことから, この ESR 中心は酸素欠陥に捕った電子ではなくて浅いレベルを作る中心によっていると考えられる。

第2章 酸化錫中の鉄不純物のESR

前節では浅いレベルを作る不純物のESRについて述べたが、この節からは深いレベルを作るFe, Cr, Ni不純物のESRについて述べる。

室温で観測した酸化錫中の鉄不純物によるESR吸収の角度依存性を図3に示す。この角度依存性と酸化錫の結晶構造³⁾を考慮すると鉄不純物は格子点の錫と置換していることがわかる。

吸収線の数が多く、室温で観測できることから、鉄は Fe^{3+} となっていると考えられるので、 Fe^{3+} として解析を行なった。

SnO_2 中の基底状態は ^6S 状態から生じ、orbitalに関して1重で、スピンに関して6重に縮退している。高次の摂動項を無視するとスピンハミルトニアンは $H = \beta H \cdot g \cdot S + D(S_z^2 - \frac{35}{12}) + E(S_x^2 - S_y^2)$ となる。 Fe^{3+} の基底状態は ^6S 状態であるから $g = 2.00$ としてESR吸収の角度依存性を解析した。この式から直接DとEを決定できないため、 $H = 0$ の時の波動関数を E/D の関数として求め、次に、 $\beta H \cdot g \cdot S$ を摂動項として $|- \frac{1}{2} \rangle \leftrightarrow$

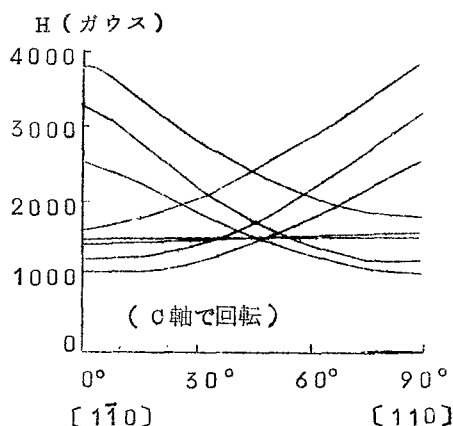


図3. ESR吸収の角度依存性(鉄を含む酸化錫)

と求め、次に、 $\beta H \cdot g \cdot S$ を摂動項として $|- \frac{1}{2} \rangle \leftrightarrow$
 $|+ \frac{1}{2} \rangle$ と $|- \frac{3}{2} \rangle \leftrightarrow |+ \frac{3}{2} \rangle$ の間の遷移から、 E/D の値を近似的に $E/D = 0.107$ と決定した。次に、 $H \parallel S_z$ の時に吸収を生じている磁場の値を用いて、Dの近似値を決定した。得られたDとEの最適値を $D = 3.72 \text{ GHz}$ 、 $E = 0.37 \text{ GHz}$ と決定した。

また、鉄不純物を含む SnO_2 結晶を真空中と錫金属中で 650°C 、 750°C 、 850°C 、24hrの熱処理を行ない、 Fe^{3+} のESR吸収の変化、電気伝導度の変化、熱処理によって生じる新しいESR吸収の関係を調べた。真空中で熱処理した場合、 650°C では電気伝導度が $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ } \Omega/\text{cm}$ で Fe^{3+} のESR吸収が生じ、 750°C 、 850°C の場合、電気伝導度は $\sigma = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ } \Omega/\text{cm}$ となり、 Fe^{3+} のESR吸収は消え、新しくESR吸収が $g \approx 1.9$ に生じる。錫と熱処理すると $\sigma = 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ } \Omega/\text{cm}$ となり、 Fe^{3+} のESR吸収は消える。また 750°C 、 850°C の処理で、 $g \approx 1.9$ のESR吸収を生じた。新しく生じるESR吸収は、その温度依存性から前述のas grown結晶のESR吸収と同じ中心と結論した。

電気伝導度が大きくなった結晶では、 Fe^{3+} のESR吸収を 4.2°K で観測できず、新しく吸収線を生じた。これは Fe^{2+} によると思われるが詳細は不明である。

第3章 酸化錫中のクロム不純物の ESR

クロムを含む SnO_2 結晶を真空中, 800°C , 24hr 熱処理し, Cr^{3+} の ESR 吸収の変化, 電気伝導度の変化, 鉄を含む SnO_2 と同様な $g \approx 1.9$ の ESR 吸収を生じるか否か調べた。熱処理で電気伝導度は $\sigma = 10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ となるにもかかわらず, Cr^{3+} の ESR 吸収が観測できるが $g \approx 1.9$ の ESR 吸収は観測できなかった。

鉄とクロムを含む結晶で, 電気伝導度は不純物に関係なく増加しているが, Fe^{3+} , Cr^{3+} , 新しく生じる ESR 吸収の真空中に於ける熱処理による変化は, 不純物の種類によって異なる。このちがいは, Hou らの「 SnO_2 中で, Cr は還元により, 錫格子点から格子間へ移動するが, Fe は錫格子点に留まる」⁴⁾ ことで定性的に説明できた。

第4章 酸化錫中のニッケル不純物の ESR

酸化錫に Ni を拡散し, Ni による ESR 吸収の角度依存性から Ni の入っている位置, Ni のイオン状態を決定した。Ni 不純物の ESR は室温, 液体窒素温度で観測できなかったが, 液体ヘリウム温度で観測することができた。この吸収線の角度依存性を図4に示す。また図5に示すような shfs を持っている。

図4に示した角度依存性と酸化錫の結晶構造³⁾の対称性から, Ni は格子点の Sn と置換していると結論した。

次に, Ni のイオン状態として Ni^+ , Ni^{2+} 結晶場が強い時の Ni^{3+} , 結晶場が弱い時の Ni^{3+} について角度依存性を解析したが, ルチル (TiO_2) 中の Ni^{2+} に相当する ESR 吸収⁵⁾, Ni^+ , 結晶場が強い時の Ni^{3+} の ESR 吸収として角度依存性を説明できなかった。しかし結晶場が弱い時の Ni^{3+} として説明できた。

Abraham⁶⁾ によるハミルトニアンに Sn 格子点の対称性を考慮して次のハミルトニアンを得る。

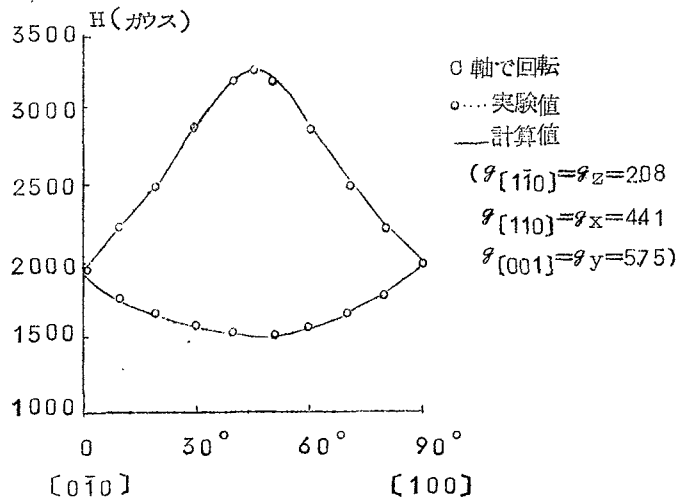


図4. Ni 不純物による ESR 吸収の角度依存性

$$H = -\delta(\ell_z^2 - \frac{2}{3}) + \gamma(\ell_x^2 - \ell_y^2) - \alpha\lambda\ell_z S_z$$

$$- \alpha'\lambda(\ell_x S_x + \ell_y S_y), \quad \ell = 1, \quad S = \frac{3}{2}$$

但し、

ϵ, γ は結晶場の定数

α, α' は $[1\bar{1}0]$ とそれに直角な方向の電子軌

道の広がりをおらわす定数

λ はスピン軌道結合係数である。

この式で、始めに $\delta = \gamma = 0$ として波動関数を求め、次に $H' = -\delta(\ell_z^2 - 2/3) + \gamma(\ell_x^2 - \ell_y^2)$ を摂動として取扱い、これにより摂動を受けた基底状態の波動関数を求め、 g 値⁶⁾を $P^2 = (\alpha'/\alpha)^2$ の関数として求めた。この g 値と実験より得た $g_z = 2.06$, $g_x = 4.41$, $g_y = 5.75$ とから $\delta, \gamma, \alpha, \alpha'$ を P^2 の関数として求め、これらの値を用いて基底状態のエネルギーレベルの概略値を Dunn⁷⁾ による Ni^{3+} の $\lambda = -238 cm^{-1}$ を用いて求めた。

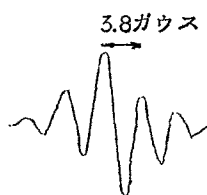


図 5. shfs ($H||[1\bar{1}0]$)

文 献

- (1) M. Nagasawa, S. Shionoya and S. Makishima, Jap. J. Appl. Phys., 4, 195 (1965)
- (2) K. A. Müller and J. Schneider, Phys. Letters, 4, 288 (1963)
- (3) R. W. C. Wyckoff, Crystal Structure (Interscience Publishers, Inc., 1960)
- (4) S. L. Hou, R. W. Summitt and R. F. Tucker, Phys. Rev., 154, 258 (1967)
- (5) H. J. Gerritsen and B. M. Sabisky, Phys. Rev., 125, 1853 (1962)
- (6) A. Abragam and M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A205, 173 (1951)
- (7) T. M. Dunn, Trans. Faraday Soc., 57, 1441 (1961)

審 査 結 果 の 要 旨

酸化錫は可視光領域で透明で、化学的に極めて安定な化合物半導体であり、その結晶構造はルチル型である。その多結晶薄膜は、ネッサ膜として広く知られており、透明電極や加熱素子として既に実用化されている。一方単結晶では、電気的、光学的研究によってその固有特性が次第に明らかになって来ており、不純物を添加、また拡散することによって、エレクトロルミネッセンスやレーザーなどの材料としての工学的応用が期待される。したがって、酸化錫に固有の特性のみならず、結晶中に含まれる各種不純物の電子状態を解明することは、物性的に興味があるばかりでなく、応用上からも重要である。

著者はこのような観点から、電子スピン共鳴法を用いて系統的に各種不純物の電子状態を調べると共に、測定結果を理論的に解析した。本論文は、その成果をまとめたもので7章よりなっている。

第1章は序論である。第2章では、現在までに知られている酸化錫の諸特性および第3章以下の実験と解析に必要な基礎的事項を述べている。

第3章は、育成した結晶に固有な欠陥に附随した浅い準位と、同じくアルミニウム、インジウム、リチウム不純物の作る浅い準位に関するもので、実験結果の解析から g 値とその温度依存性を決定している。

第4章は、鉄不純物に関する章で、測定スペクトルの対称性より鉄不純物は Fe^{3+} として格子点錫を置換していることを明らかにし、スピン・ハミルトニアンを用いて測定スペクトルを説明し、結晶場の諸定数を決定している。

第5章では、同様の手法を用いて、クロム不純物は還元処理で結晶内の錫格子点から格子間へ移動するという従来の説を熱処理効果を利用して、巧みに確認している。

第6章は、ニッケル不純物に関して詳述したものである。実験結果を各イオン状態 Ni^{+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} のスピン・ハミルトニアンで解析した結果、同じ結晶構造をもつ酸化チタン中のニッケルとは異なり、 Ni^{3+} として格子点錫を置換しているという興味深い新しい結果を得ている。これより、中結晶場における Ni^{3+} の g 値を導き、さらに基底状態における結晶場の諸定数、エネルギー準位構造を決定し、基底状態と励起状態とのエネルギー差は赤外領域にあることを示すことができた。これらの結果は、著者によってはじめて解明されたものであり、重要な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、固体電子材料の研究開発の一つとして、酸化錫単結晶中で浅い準位と

深い準位を作る各種の不純物中心に関する研究を、電子スピン共鳴法を用いて系統的に行なったものであり、その解析結果は物性工学的に意義があると共に、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。